

PAT-NO: JP411067459A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11067459 A
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND
ITS MANUFACTURE
PUBN-DATE: March 9, 1999

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MORI, MASAMI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
TDK CORP N/A

APPL-NO: JP09230408
APPL-DATE: August 12, 1997

INT-CL (IPC): H05B033/26, H01B005/14 , H05B033/10 ,
H05B033/28

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element that has an improved luminescent characteristic and is little deteriorated by forming, on a board, a positive electrode which is made of a transparent conductive film containing not less than one or two oxides of Ir, Mo, Nb, Os, Re, Ru, Rh, Cr, Fe, Pt, Ti, W and V as its additives, a negative electrode and organic layers interposed between them.

SOLUTION: This element has a positive electrode 22, a positive hole injecting-and-carrying layer 23, a luminescent layer, an

electron
injecting-and- carrying layer, a negative electrode 25 and a
protective layer
26 on a board 21 in this order. It is preferable that the
principal
constituent of a transparent conductive film is any of tin
doped indium oxide,
zinc doped indium oxide, indium oxide, tin oxide and zinc
oxide. It is
preferable that the positive electrode 22 includes a total of
0.1-5 at.%
additives in relation to total metal elements in the
transparent conductive
film in terms of metal content. The positive electrode 22
has the maximum
surface roughness not more than 100 nm and an average surface
roughness not
more than 30 nm and, in addition, the positive electrode 22
is laminated on a
transparent conductive film base and has a film thickness not
less than 10 nm
preferably.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67459

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 5 B 33/26

H 0 5 B 33/26

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

A

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

33/28

33/28

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平9-230408

(22)出願日

平成9年(1997)8月12日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

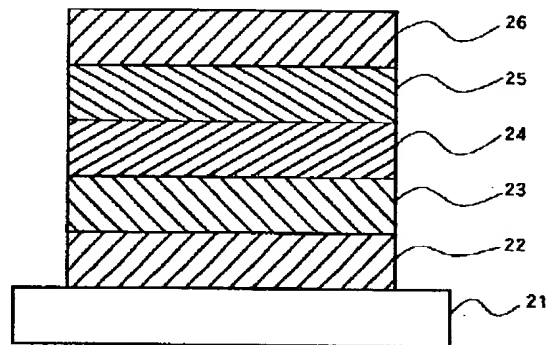
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 有機層界面での物性を改善して有機層へのダメージも少なく、リーク電流の発生等を抑制し、電荷注入効率が良好で、発光特性を向上させ、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない陽電極を有する有機EL素子を実現する。

【解決手段】 基板21上に陽電極22と、陰電極25と、これらの電極間に挟まれた有機層23、24とを有し、前記陽電極22は、添加物として、Ir、Mo、Mn、Nb、Os、Re、Ru、Rh、Cr、Fe、Pt、Ti、WおよびVの酸化物を1種または2種以上含有する透明導電膜である有機EL素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを有し、

前記陽電極は、添加物として、Ir、Mo、Mn、Nb、Os、Re、Ru、Rh、Cr、Fe、Pt、Ti、WおよびVの酸化物を1種または2種以上含有する透明導電膜である有機EL素子。

【請求項2】 前記透明導電膜は、主組成が錫ドーパ酸化インジウム、亜鉛ドーパ酸化インジウム、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化亜鉛のいずれかである請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記添加物を金属換算で透明導電膜中の全金属元素に対して、総計0.1～5at%含有する請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記陽電極は、最大表面粗さが100nm以下、平均表面粗さが30nm以下である請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 前記陽電極は下地透明導電膜上に積層されている請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記陽電極の膜厚が10nm以上である請求項5の有機EL素子。

【請求項7】 請求項1～6の陽電極をDCスパッタ法で成膜する有機EL素子の製造方法。

【請求項8】 前記DCスパッタ法は、成膜時のガス圧と基板・ターゲット間の距離の積が、20～65Pa・cmを満たす条件で成膜する請求項7の有機EL素子の製造方法。

【請求項9】 成膜ガスにAr、KrおよびXeの1種以上を用いた請求項7または8の有機EL素子の製造方法。

【請求項10】 陽電極が成膜される面をプラズマ処理した後、陽電極を成膜する請求項7～9のいずれかの有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL発光素子（以下、有機EL素子という）に関し、さらに詳細には、発光層に正孔（ホール）を供給する陽電極に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、陽電極上にトリフェニルジアミン（TPD）などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール鉛体（Alq3）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極（陰電極）を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m²ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】このような有機EL素子の陽電極として用

いられる材料は、発光層やホール注入輸送層等へ正孔（ホール）を多く注入するものが有効であると考えられている。また、通常基板側から発光光を取り出す構成とすることが多く、透明な導電性材料であることが必要である。

【0004】このような透明電極として、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が知られている。中でもITO電極は、80%以上の可視光透過率と、10Ω/□以下のシート抵抗を併せ持つ透明電極として、液晶ディスプレイ（LCD）、調光ガラス、太陽電池等の透明電極として幅広く使用されており、有機EL素子の陽電極としても有望視されている。

【0005】ところで、有機EL素子は製造時の成膜条件により発光特性が変動したり、リーク電流による発光不良やダークスポットを生じたり、時間の経過と共に素子特性が劣化したりする場合がある。従って、不良箇所の発生や素子特性の劣化をいかに防止するかが重要な課題である。素子を劣化させる要因としては種々の原因が考えられるが、陽電極と有機層間等の膜界面での物性が、素子寿命や発光特性に与える影響は大きく、この陽電極界面での物性の改善が重要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機層界面での物性を改善して有機層へのダメージも少なく、リーク電流の発生等を抑制し、電荷注入効率が良いで、発光特性を向上させ、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない陽電極を有する有機EL素子を実現することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、有機EL素子の陽電極界面での膜物性の改善について研究した結果、陽電極表面の突起や、粗さを抑え、膜面を平坦化することが有効であることを発見した。

【0008】すなわち、上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを有し、前記陽電極は、添加物として、Ir、Mo、Mn、Nb、Os、Re、Ru、Rh、Cr、Fe、Pt、Ti、WおよびVの酸化物を1種または2種以上含有する透明導電膜である有機EL素子。

(2) 前記透明導電膜は、主組成が錫ドーパ酸化インジウム、亜鉛ドーパ酸化インジウム、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化亜鉛のいずれかである上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記添加物を金属換算で透明導電膜中の全金属元素に対して、総計0.1～5at%含有する上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記陽電極は、最大表面粗さが100nm以下、

平均表面粗さが30nm以下である上記(1)~(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 前記陽電極は下地透明導電膜上に積層されている上記(1)~(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記陽電極の膜厚が10nm以上である上記

(5)の有機EL素子。

(7) 上記(1)~(6)の陽電極をDCスパッタ法で成膜する有機EL素子の製造方法。

(8) 前記DCスパッタ法は、成膜時のガス圧と基板・ターゲット間の距離の積が、20~65Pa・cmを満たす条件で成膜する上記(7)の有機EL素子の製造方法。

(9) 成膜ガスにAr、KrおよびXeの1種以上を用いた上記(7)また

は(8)の有機EL素子の製造方法。

(10) 陽電極が成膜される面をプラズマ処理した後、陽電極を成膜する上記(7)~(9)のいずれかの有機EL素子の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを有し、前記陽電極は、添加物として、Ir、Mo、Mn、Nb、Os、Re、Ru、Rh、Cr、Fe、Pt、Ti、WおよびVの酸化物を1種または2種以上含有する透明導電膜である。これらの酸化物を添加することにより、透明導電膜がよりアモルファス状態に近くなり、陽電極としての界面の物性が改善され、リーク電流等の素子不良の発生を抑制できる。

【0010】これらの添加物を透明導電膜に添加する手段としては、特に限定されるものではないが、例えば所定の組成比で酸化物を混入したターゲットを用いればよい。その他、酸化物を含有するチップ材と透明導電膜組成のターゲットを用いて添加する方法も考えられるが、前記混合ターゲットを用いて添加する方法が好ましい。これにより、添加元素の濃度や膜物性をコントロールしやすくなる。あるいは、前記酸化物組成ターゲットと、透明電極組成ターゲットとを2元系で用いて、それぞれのパワーを変えることで組成比をコントロールすることもできる。

【0011】好ましい酸化物原料としては、透明導電膜の導電性を維持するため、電気抵抗率が小さく、金属伝導するものが好ましい。このような金属伝導の酸化物として、CrO₂等の酸化クロム、Fe₃O₄等の酸化鉄、IrO₂等の酸化イリジウム、MnO₂等の酸化マンガン、MoO₂等の酸化モリブデン、NbO、NbO₂等の酸化ニオブ、OsO₂等の酸化オスミウム、PtO₂等の酸化プラチナ、ReO₂(β)、ReO₃等の酸化レニウム、RhO₂等の酸化ロジウム、RuO₂等の酸化ルテニウム、Ti₂O₃、Ti₃O₅、Ti₄O

7、Ti₅O₉等の酸化チタン、WO₂、W₁₈O₄₉等の酸化タングステン、V₂O₃、V₄O₇、V₅O₉、V₆O₁₁、V₇O₁₃、V₈O₁₅、VO₂、V₆O₁₃等の酸化バナジウム等を好ましく挙げることができる。これらの酸化物は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの酸化物を2種以上混合して用いる場合の混合比は任意である。また、各酸化物は通常上記化学量論組成で存在するが、これから多少偏倚していてもよい。

【0012】また、上記金属伝導の酸化物に代え、あるいはそれと共に、比較的抵抗率が高い半導体伝導の酸化物を用いてもよい。このような半導体伝導の酸化物として、Cu₂O等の酸化銅、Cr₂O₃等の酸化クロム、MnO、Mn₂O₃等の酸化マンガ、FeO等の酸化鉄、CoO、Co₃O₄等の酸化コバルト、BaO等の酸化バリウム、Pr₂O₃等の酸化プラセオジウム、Ag₂O等の酸化銀、Bi₂O₃等の酸化ビスマス、TiO₂等の酸化チタン、ThO₂等の酸化トリウム、V₂O₅等の酸化バナジウム、Nb₂O₅等の酸化ニオブ、Ta₂O₅等の酸化タンタル、MoO₃等の酸化モリブデン、WO₃等の酸化タングステン、LaCrO₃等のランタン・クロム合金酸化物、LaMnO₃等のランタン・マンガ合金酸化物、BaTiO₃等のバリウム・チタン合金酸化物、NiO等の酸化ニッケル等が挙げられる。これらの酸化物は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの酸化物を2種以上混合して用いる場合の混合比は任意である。この酸化物半導体の組成比は、上記化学量論組成から多少偏倚していてもよい。

【0013】添加物の含有量は、透明導電膜の抵抗値を上昇させることなく、素子の結晶化を制御できる程度添加することが好ましく、好ましくは添加される透明導電膜中の全金属元素に対して、金属元素比で総計0.1~5at%、特に0.2~3.0at%程度添加することが好ましい。添加物を上記範囲で透明導電膜中に存在させるためには、スパッタ法であれば上記組成範囲で、所望の組成のターゲットを用いる。これに、酸素欠損を補うためスパッタガスに加えてO₂等の酸素ガスを混合して用いればよい。酸素ガスの分圧はスパッタガスに対して0.1~30%程度となるように導入すればよい。なお、基板温度、スパッタガス圧、ターゲット、基板間距離、投入パワー等の成膜条件によって、酸素ガスを同一分圧条件で導入しても、透明導電膜中に取り込まれる酸素の量が異なるため、これらの条件に合わせて最適な分圧を適宜調整すればよい。

【0014】透明導電膜としては、錫ドーパ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドーパ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In₂O₃)、酸化スズ(SnO₂)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組

5

成から多少偏倚していてもよい。ITOでは、通常 In_2O_3 と SnO_2 とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 $\text{InO}_x \cdot \text{SnO}_y$ とすると、 x は1.0~2.0、 y は1.6~2.4の範囲が好ましい。 In_2O_3 に対し SnO_2 の混合比は、1~20wt%が好ましく、さらには5~12wt%が好ましい。 In_2O_3 に対し ZnO の混合比は、1~20wt%が好ましく、さらには5~12wt%が好ましい。

【0015】スパッタ法を用いて透明導電膜ないし陽電極を成膜する際、スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれか、あるいはこれらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用い、特にDCスパッタ法にて成膜し、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20~65 Pa·cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0016】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えて上記の反応性ガスが使用可能であるが、好ましくは主スパッタガスにはAr、Kr、Xeのいずれか、あるいはこれらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。これらは不活性ガスであり、かつ、比較的原子量が大いため好ましく、特にAr、Kr、Xe単体が好ましい。Ar、Kr、Xeガスを用いることにより、スパッタされた原子が基板まで到達する途中、上記ガスと衝突を繰り返し、運動エネルギーを減少させて、基板に到着する。このことからよりアモルファス性の強い陽電極を成膜することが可能となり、粒成長が抑制され、膜表面がよりスムーズになる。

【0017】また、Ar、Kr、Xeの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いても良く、このような混合ガスを用いる場合、Ar、Kr、Xeの分圧の合計は50%以上として主スパッタガスとして用いる。このようにAr、Kr、Xeの少なくとも1種と任意のガスを組み合わせた混合ガスを用いることにより、上記の効果を維持したまま、反応性スパッタを行うこともできる。

【0018】スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれかを主スパッタガスとして用いる場合、好ましくは上記基板ターゲット間距離の積は、それぞれ、

Arを用いた場合：25~55 Pa·cm、特に30~50 Pa·cm、

Krを用いた場合：20~50 Pa·cm、特に25~45 Pa·cm、

Xeを用いた場合：20~50 Pa·cm、特に20~40 Pa·cm

の範囲が好ましく、これらの条件であればいずれかのスパッタガスを用いても好ましい結果を得ることができるが、特にArを用いることが好ましい。

【0019】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法を用い

6

ることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~4 W/cm²、特に0.5~1 W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5~100 nm/分、特に10~50 nm/分の範囲が好ましい。

【0020】このようにして得られた陽電極は、シート抵抗が増大する傾向にある。このため、その膜厚は下地となる透明電極と共に積層する場合には、10~20 nmの比較的薄いものとするのが好ましい。通常、陽電極のシート抵抗は膜厚200 nmで、20~50 Ω/\square 程度である。陽電極表面の最大表面粗さ(R_{max})は、好ましくは100 nm以下、より好ましくは50 nm以下、特に5~30 nmが好ましい。またその平均表面粗さ(R_a)は、好ましくは30 nm以下、より好ましくは20 nm以下、特に0.5~10 nmが好ましい。陽電極の表面をスムーズにすると、ダークスポットの発生等をより抑制することができ好ましい。

【0021】また、本発明の有機EL素子は、下地となる透明導電膜上に陽電極を成膜してもよい。このように下地透明導電膜と陽電極の2層構造とすることにより、電極抵抗を低く抑えることができ好ましい。下地透明導電膜の膜厚としては、通常100~200 nm程度が好ましい。下地透明導電膜上に成膜される場合の陽電極の膜厚は、好ましくは10 nm以上、より好ましくは20 nm以上が好ましく、その上限は特に規制されるものではないが、光の透過性を重視する場合、透過率を80%以上とすることが好ましく、その場合の膜厚は100 nm以下が好ましい。

【0022】また、下地透明導電膜上に陽電極を成膜する場合、あらかじめ下地透明導電膜表面をプラズマ処理、より具体的には逆スパッタ等を行うことが好ましい。下地透明導電膜表面をプラズマ処理することにより、下地透明導電膜表面が平坦化され、その後成膜される陽電極も平坦化される。逆スパッタの条件としては、好ましくは上記のスパッタガスを用い、ガス圧0.5~1.0 Pa、投入電力0.5~3 W/cm²程度にて1~10分程度行うことが好ましい。

【0023】なお、ディスプレイのような大きなデバイスにおいては、ITO等の陽電極の抵抗が大きく、電圧降下が起きるので、Alなどのメタル配線をしてよい。

【0024】本発明で製造される有機EL発光素子は、基板上に陽電極と、その上に陰電極を有するこれらの電極に挟まれて、それぞれ少なくとも1層の電荷輸送層および発光層を有し、さらに最上層として保護電極を有する。なお、電荷輸送層は省略可能である。そして、陰電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成され、陽電極は、上記構成からなる。

【0025】成膜される陰電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましく、例

例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Cs、Er、Eu、Ga、Hf、Nd、Rb、Sc、Sm、Ta、Y、Yb等の金属元素単体、あるいは、BaO、BaS、CaO、HfC、LaB₆、MgO、MoC、NbC、PbS、SrO、TaC、ThC、ThO₂、ThS、TiC、TiN、UC、UN、UO₂、W₂C、Y₂O₃、ZrC、ZrN、ZrO₂等の化合物を用いると良い。または安定性を向上させるためには、金属元素を含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAl-Ca (Ca: 5~20at%)、Al-In (In: 1~10at%)、Al-Li (Li: 0.1~20at%未満)、Al-R (RはY、Scを含む希土類元素を表す)等のアルミニウム系合金やIn-Mg (Mg: 50~80at%)等が好ましい。これらの中でも、特にAl単体やAl-Li (Li: 0.4~6.5 (ただし6.5を含まず) at%) または (Li: 6.5~14at%)、Al-R (R: 0.1~25、特に0.5~20at%)等のアルミニウム系合金が圧縮応力が発生しにくく好ましい。したがって、

【0026】陰電極の成膜にスパッタ法を用いることにより、成膜された陰電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プレスパッタを行うことで、真空中で表面酸化層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子ができ、ターゲットとしては前記組成範囲の合金や、金属単体でも良く、これらに加えて添加成分を含有するターゲットを用いても良い。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法に比較して材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0027】スパッタ法により形成された陰電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。スパッタ時のスパッタガスの圧力は、好ましくは0.1~5Paの範囲が好ましい。また、上記同様成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20~65Pa・cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0028】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使

用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN₂、H₂、O₂、C₂H₄、NH₃等の反応性ガスが使用可能である。

【0029】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.5~7W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。

【0030】陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50~500nm程度とすればよい。

【0031】本発明の有機EL素子は、陰電極の上、つまり有機層と反対側には保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、陰電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、陰電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属 (ただしTiを除く)、Tiまたは窒化チタン (TiN) のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al: 90~100at%、Ti: 90~100at%、TiN: 90~100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にMg、Sc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、Pt、W等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、特に5at%以下、特に2at%以下含有していてもよい。遷移金属の含有量は少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0032】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上、特に100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまう、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大き

くなるため、ダークスポットの成長速度が高くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、陰電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には、通常100~500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100~300nm程度である。

【0033】陰電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0034】本発明により製造される有機EL発光素子の構成例を図1に示す。図1に示されるEL素子は、基板21上に、陽電極22、ホール注入・輸送層23、発光および電子注入輸送層24、陰電極25、保護電極26を順次有する。

【0035】本発明の有機EL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層を単独で設け、この発光層と陰電極との間に電子注入輸送層を介在させた構造とすることもできる。また、必要に応じ、ホール注入・輸送層と発光層とを混合しても良い。

【0036】陽電極、陰電極は前述のように成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ(TFT)であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。

【0037】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO_x等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法等により形成すればよい。

【0038】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0039】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0040】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、

有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0041】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示コントラストも向上する。

【0042】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0043】蛍光性物質を含む色変換膜は、EL発光の光を吸収し、色変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の3つから形成される。

【0044】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物(サブフタロ等も含む)、ナフトロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複合環系化合物、スチリル系化合物、クマリン系化合物等を用いればよい。

【0045】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0046】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0047】次に、本発明のEL素子に設けられる有機層について述べる。

【0048】発光層は、正孔(ホール)および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0049】電荷輸送層は、陽電極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、正孔注入輸送層とも称される。

【0050】このほか、必要に応じ、例えば発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなど、前述のように、発光層と陰電極との間に、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する電子注入輸送層を設けてもよい。

【0051】正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0052】なお、正孔注入輸送層および電子注入輸送

11

層は、それぞれにおいて、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0053】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～1000nm程度、特に10～200nmとすることが好ましい。

【0054】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設定にもよるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。電子もしくは正孔の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で1000nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0055】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0056】本発明のEL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報等に開示されているようなトリス（8-キノリノラト）アルミニウム〔Alq3〕等の金属錯体色素が挙げられる。この他、これに加え、あるいは単体で、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロベリノン誘導体等を用いることもできる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0057】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノリン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ね備えたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0058】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合は、電子注入輸送層の化合物の中から好ましい組合せを選択して用いることが

12

できる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0059】また、正孔注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0060】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて積層する場合は、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順にすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0061】正孔注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよい。

【0062】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0063】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を成膜することが好ましい。真空中で連続して成膜すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げる

13

ため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0064】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0065】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2〜20V程度とされる。

【0066】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0067】〈実施例1〉ガラス基板を中性洗剤で十分に洗浄・乾燥し、成膜用スパッタ装置の基板ホルダーにセットした。槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧し、DCスパッタ法にてITO-MoO₂をターゲットとして、陽電極を100nmの厚さに成膜した。用いたターゲットは、ITO (Sn: 10wt%)とMoO₂を金属元素比20で2at%になるよう混合したものを用いた。このときのスパッタガスにはArを用い、これに添加ガスとしてO₂を分圧2%となるよう混合した。スパッタ時の圧力は0.15Pa、ターゲット-基板間の距離(Ts)は9.0cm、投入電力は1.2W/cm²であった。

【0068】得られた陽電極のシート抵抗を測定したところ、60Ω/□であり、この値は添加物を混入しないITO薄膜のと同程度であり、添加物の混入によるシート抵抗の増加はなかった。陽電極薄膜中におけるMo元素の含有量を蛍光X線分析装置で定量したところ、ITOの全金属元素と比較して、Mo元素は1.95at%膜中に存在することが確認された。

【0069】さらに、陽電極薄膜の表面粗さをAFMを用いて測定したところ、最大表面粗さ(R_{max})=30nm、平均表面粗さ(R_a)=10nmであり、異常粒成長による表面突起は認められず、表面が非常にスムーズであることが確認された。

【0070】このようにして得られた陽電極が成膜された基板を用い、以下の手順で有機EL素子を作製した。

【0071】陽電極が成膜された基板を大気中に取り出し、電極を分離して取り出せるようにパターニングした。その後、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げ乾燥した。この透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーにて固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0072】次いで減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-m-トリル-4,4'-ジアミン-1,1'-ビフェニル(TPD)を蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

14

【0073】さらに、減圧を保ったまま、Alq₃:トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0074】次いで、真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、DCスパッタ法にてAl-Sm合金(Sm: 10at%)をターゲットとして陰電極を200nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスにはArを用い、ガス圧3.5Pa、ターゲットと基板間距離(Ts)9.0cmとした。また、投入電力は1.2W/cm²であった。

【0075】最後にSiO₂を200nmの厚さにスパッタして保護層として、有機EL発光素子を得た。この有機EL発光素子は、それぞれ2本ずつの平行ストライプ状陰電極と、8本の平行ストライプ状陽電極を互いに直交させ、2×2mm縦横の素子単体(画素)を互いに2mmの間隔で配置し、8×2の16画素の素子としたものである。

【0076】この有機薄膜発光素子にN₂雰囲気中直流電圧を印加し、10mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、9V、350cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=520nm)の発光が確認できた。輝度の半減時間は800時間で、その間の駆動電圧の上昇は2Vであった。

【0077】得られた有機EL素子について、160画素(10素子分)の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、陽電極の最大表面粗さ(R_{max})および平均表面粗さ(R_a)、発光半減期及びダークスポットの発生有無(発光開始から200時間経過後)について調べ、その結果を表1に示した。ダークスポットの発生の有無については、以下の基準により評価した。

◎: ダークスポット全くなし

○: 発光面の10mm角領域に2個以下確認できる。

×: 発光面の10mm角領域に3個以上確認できる。

結果を表1に示す。

【0078】〈実施例2〉実施例1の陽電極形成において、添加物であるMoO₂のMo金属元素比を、5at%とした他は実施例1と同様にして陽電極薄膜を形成した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を測定したところ、実施例1と同様にシート抵抗の増加は確認されなかった。さらに、実施例1と同様にしてMo元素含有量を測定したところ、ITOの全金属元素と比較して、Mo元素が4.5at%含有されていることが確認された。

【0079】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0080】〈実施例3〉実施例1の陽電極形成において、添加物であるMoO₂に代えて、RuO₂を金属元素比で2at%とした他は実施例1と同様にして陽電極薄膜を形成した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を測定したところ、実施例1と同様にシート抵抗の増加は確認

15

されなかった。さらに、実施例1と同様にしてRu元素含有量を測定したところ、ITOの全金属元素に対して、Ru元素が1.90at%含有されていることが確認された。

【0081】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0082】〈実施例4〉実施例1の陽電極形成において、添加物を混合しないITOターゲットを用いITO透明導電膜を100nm成膜した。次いで、得られたITO薄膜の表面を1分間逆スパッタして、表面層を除去した。このときの条件は、RFスパッタ法を用い、Arガス圧0.3Pa、投入電力3.0W/cm²であった。

【0083】次いで、実施例1と同様にしてITO薄膜上にITO-MoO₂の陽電極を30nm成膜した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を測定したところ、実施例1と同様にシート抵抗の増加は確認されなかった。

【0084】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0085】表1から明らかなように、ITO薄膜表面を陽電極の成膜前に予め逆スパッタすることにより、表面に不規則に存在する比較的大きな粒子や突起を除去することができ、電極間の電流リークの発生を抑制できることがわかる。

【0086】〈実施例5〉実施例4の陽電極形成において、スパッタガス圧を3.5Paにかえたほかは実施例4と同様にしてITO薄膜上にITO-MoO₂の陽電極を10nm成膜した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を測定したところ、実施例1と同様にシート抵抗の大幅な増加は確認されなかった。

【0087】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0088】〈実施例6〉実施例1の陽電極形成において、ITO-MoO₂ターゲットに代えて、CrO₂、Fe₃O₄、IrO₂、MnO₂、MoO₂、NbO、NbO₂、OsO₂、PtO₂、ReO₂(β)、ReO₃、RhO₂、RuO₂、Ti₂O₃、Ti₃O₅、Ti₄O₇、Ti₅O₉、WO₂、W₁₈O₄₉、V₂O₃、V₄O₇、V₅O₉、V₆O₁₁、V₇O₁₃、V₈O₁₅、VO₂、V₆O₁₃の添加物を金属比でそれぞれ2.0at%添加したターゲットを用いた他は実施例1と同様にしてそれぞれ陽電極薄膜を形成した。

【0089】得られた各陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価したところ、添加物の違いにより、発光時の駆動電圧等が僅かに異なるものの、実施例1とほぼ同様の結果を得ることができた。

【0090】〈実施例7〉実施例1の陽電極形成におい

16

て、ITO-MoO₂ターゲットに代えて、Cu₂O、Cr₂O₃、MnO、Mn₂O₃、FeO、CoO、Co₃O₄、BaO、Pr₂O₃、Ag₂O、Bi₂O₃、TiO₂、ThO₂、V₂O₅、Nb₂O₅、Ta₂O₅、MoO₃、WO₃、LaCrO₃、LaMnO₃、BaTiO₃、NiOの添加物を金属比でそれぞれ1.5at%添加したターゲットを用いた他は実施例1と同様にしてそれぞれ陽電極薄膜を形成した。

【0091】得られた各陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価したところ、シート抵抗の増加による発光時の駆動電圧が上昇する傾向にあるものの、実施例1とほぼ同様の結果を得ることができた。

【0092】〈実施例8〉実施例1の陽電極形成において、ITOターゲットにかえて、IZO、In₂O₃、SnO₂およびZnO:Alターゲット(Al:2wt%)をそれぞれ用いた他は実施例1と同様にしてそれぞれ陽電極薄膜を形成した。

【0093】得られた各陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価したところ、陽電極材料によるシート抵抗の違いにより、発光時の駆動電圧等が僅かに異なるものの、実施例1とほぼ同様の結果を得ることができた。

【0094】〈実施例9〉実施例5の陽電極形成において、ガス圧-基板間の積が20~65Paとなるよう条件を変えた他は実施例5と同様にしてそれぞれ陽電極薄膜を形成した。このときの条件としては、2.5Paと9cm、6.0Paと9cm、8.0Paと5cm、8.0Paと7cmの4点にて行った。

【0095】得られた各陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、評価したところ、実施例5とほぼ同様の結果であった。

【0096】〈比較例1〉実施例1の陽電極形成において、添加物を混合しないITOターゲットを用い、ITO透明導電膜を100nm成膜し、陽電極とした。得られた陽電極薄膜の表面をAMFを用いて評価したところ、部分的に粒子状の異物が認められ、表面に多数突起が存在することが確認された。このときの最大表面粗さ(R_{max})=100nm以上、平均表面粗さ(R_a)=30nm程度であった。

【0097】この陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を実施例と同様にして連続駆動させた。初期には、9V、350cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=520nm)の発光が確認できた。輝度の半減時間は800時間で、その間の駆動電圧の上昇は2Vで、実施例1の発光特性と同様であった。

【0098】この有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0099】表1から明らかなように、発光輝度、駆動

電圧は実施例1と同様であるものの、電極間のリーク発生個数がかかり多く、またダークスポットの発生も顕著であった。これは陽電極表面での結晶粒成長が生じ、表面に突起が発生したり、表面の平坦さが損なわれることで、発光特性に影響を及ぼしているためと考えられる。

【0100】〈比較例2〉実施例1の陽電極形成において、Mo金属元素比を2.0at%としたほかは実施例1と同様にして、陽電極を100nm成膜した。得られた陽電極の可視光領域での光透過率を測定したところ、55%と透過率が極端に悪化していた。陽電極薄膜中におけるMo元素の含有量を実施例1と同様にして定量したところ、

表 1

サンプル	平均発光輝度 (cd/m ²)	輝度半減時間 (h)	ダークスポット	電流リーク個数	R _{max} (nm)	R _a (nm)
実施例1	350	800	○	1/160	30	10
実施例2	340	600	○	2/160	80	20
実施例3	345	700	○	1/160	60	15
実施例4	350	1000	○	0/160	25	10
実施例5	350	1200	○	0/160	20	8
比較例1	350	800	×	160/160	>100	30

＊ろ、ITOの全金属元素と比較して、Mo元素は1.9at%膜中に存在することが確認された。このように、ITO等の透明導電膜中にMoO₃等の酸化物が多量に含まれると透過率を減少させる。有機EL素子をディスプレイ等に適用する際、陽電極を透明電極として用いる場合があるが、このような場合、一般に陽電極の光の透過率が80%以上必要だとされている。このように、光の透過率を80%以内とするためには、本発明の範囲の酸化物添加量とする必要がある。

【0101】

【表1】

【0102】

【発明の効果】有機層界面での密着性、電子注入効率が良好で、発光特性を向上させ、有機層へのダメージも少なく、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない陰電極を有する有機EL素子を実現できる。

【0103】

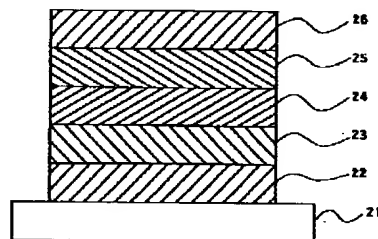
【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の構成例を示す概念図である。 ※

※【符号の説明】

- 21 基板
- 22 陽電極
- 23 正孔注入・輸送層
- 24 発光層
- 25 陰電極
- 26 保護層

【図1】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive electrode which supplies an electron hole (hole) to a detail at a luminous layer further about the organic electroluminescence light emitting device (henceforth an organic EL device) which used the organic compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the organic EL device is studied briskly. This is the component which has the basic configuration which used hole transportation ingredients, such as triphenyl diamine (TPD), as the thin film by vacuum evaporation, made the luminous layer fluorescent materials, such as an aluminum quinolinol complex (Alq3), carried out the laminating further, and formed the metal electrode with still smaller work functions, such as Mg, (cathode) on the positive electrode, and attracts attention by several 100 to several 10,000 cd/m² and very high brightness being obtained on the electrical potential difference before and behind 10V.

[0003] It is thought that what pours in many electron holes (hole) to a luminous layer, a hole impregnation transportation layer, etc. is effective as for the ingredient used as a positive electrode of such an organic EL device. Moreover, it considers as the configuration which usually takes out luminescence light from a substrate side in many cases, and it is required to be a transparent conductive ingredient.

[0004] as such a transparent electrode -- ITO (tin dope indium oxide), IZO (zinc dope indium oxide), ZnO, SnO₂, and In₂O₃ etc. -- it is known. Especially, as a transparent electrode having 80% or more of light transmission, and the sheet resistance below 10ohms / **, the ITO electrode is broadly used as transparent electrodes, such as a liquid crystal display (LCD), modulated light glass, and a solar battery, and promising ** is carried out also as a positive electrode of an organic EL device.

[0005] By the way, an organic EL device may produce poor luminescence and a dark spot according to leakage current in changing a luminescence property according to the membrane formation conditions at the time of manufacture ****, or a component property may deteriorate with the passage of time. Therefore, it is an important technical problem how generating of a fault and degradation of a component property are prevented. Although various causes can be considered as a factor which degrades a component, the effect which the physical properties in the film interfaces between a positive electrode and an organic layer etc. have on a component life or a luminescence property is large, and an improvement of the physical properties in this positive electrode interface is important for it.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It improves the physical properties in an organic layer interface, and there are also few damages to an organic layer, and it controls generating of leakage current etc., and the purpose of this invention has good charge injection efficiency, and is realizing the organic EL device which a luminescence property's is raised, controls generating of a dark spot, and has a positive electrode with little performance degradation.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person discovered being [of a positive electrode surface] a projection, and that it was effective to stop granularity and to carry out flattening of the film surface, as a result of inquiring about an improvement of the film physical properties in the positive electrode interface of an organic EL device.

[0008] That is, the above-mentioned purpose is attained by the following configurations.

(1) It is the organic EL device said whose positive electrode it has on a substrate a positive electrode, a cathode, and the organic layer pinched inter-electrode [these], and is one sort or transparence electric conduction film contained two or more sorts as an additive about the oxide of Ir, Mo, Mn, Nb, Os, Re, Ru, Rh, Cr, Fe, Pt, Ti, W, and V.

(2) Said transparence electric conduction film is the organic EL device of the above (1) whose main presentations are either tin dope indium oxide, zinc dope indium oxide, indium oxide, the tin oxide and a zinc oxide.

(3) said additive -- metal conversion -- all the metallic elements in the transparence electric conduction film -- receiving -- a total of 0.1 to 5 at% -- the above (1) to contain or the organic EL device of (2).

(4) For 100nm or less and average surface roughness, the maximum surface roughness is [said positive electrode] one organic EL device of above-mentioned (1) - (3) it is [-] 30nm or less.

(5) Said positive electrode is one organic EL device of above-mentioned (1) - (4) by which the laminating is carried out on the substrate transparence electric conduction film.

(6) The organic EL device of the above (5) whose thickness of said positive electrode is 10nm or more.

(7) The above (1) The manufacture approach of the organic EL device which forms the positive electrode of - (6) by DC sputter.

(8) Said DC sputter is the manufacture approach of the organic EL device the above (7) which the product of the gas pressure at the time of membrane formation and the distance between a substrate and a target forms on the conditions with which 20 - 65 Pa-cm is filled.

(9) The above (7) which used one or more sorts of Ar, Kr, and Xe for membrane formation gas, or the manufacture approach of the organic EL device of (8).

(10) The manufacture approach of one organic EL device of above-mentioned (7) - (9) which forms a positive electrode after carrying out plasma treatment of the field where a positive electrode is formed.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail. The organic EL device of this invention has on a substrate a positive electrode, a cathode, and the organic layer pinched inter-electrode [these], and said positive electrode is one sort or transparence electric conduction film contained two or more sorts as an additive about the oxide of Ir, Mo, Mn, Nb, Os, Re, Ru, Rh, Cr, Fe, Pt, Ti, W, and V. By adding these oxides, the transparence electric conduction film becomes more close to an amorphous condition, the physical properties of the film interface as a positive electrode are improved, and generating of a poor component, such as leakage current, can be controlled.

[0010] What is necessary is just to use the target which mixed the oxide, for example by the predetermined presentation ratio especially as a means to add these additives on the transparence electric conduction film, although not limited. In addition, although how to add using the target of the chip material containing oxide and a transparence electric conduction film presentation is also considered, the approach of adding using said mixed target is desirable. This becomes easy to control the concentration and the film physical properties of an alloying element. Or a presentation ratio is also controllable by using said oxide presentation target and the transparent electrode presentation target of 2 yuan by the system, and changing each power.

[0011] As a desirable oxide raw material, in order to maintain the conductivity of the transparence electric conduction film, electrical resistivity is small and what carries out metallic conduction is desirable. as the oxide of such metallic conduction -- CrO₂ etc. -- chrome oxide and Fe₃O₄ etc. -- an iron oxide -- IrO₂ etc. -- oxidization iridium and MnO₂ etc. -- manganese oxide and MoO₂ etc. -- molybdenum oxide -- NbO and NbO₂ etc. -- niobium oxide and OsO₂ etc. -- osmium <8> oxide -- PtO₂ etc. -- oxidization platinum, ReO₂ (beta), and ReO₃ etc. -- rhenium oxide -- RhO₂ etc. -- an oxidization rhodium and RuO₂ etc. -- ruthenium oxide, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, and Ti₅O₉ etc. -- titanium oxide -- WO₂ and W₁₈O₄₉ etc. -- tungstic oxide and V -- 2O₃, V₄O₇, V₅O₉, and V -- the vanadium oxide of 6O₁₁, V₇O₁₃, V₈O₁₅, VO₂, and V₆O₁₃ grade etc. can be mentioned preferably. These oxides may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used. The mixing ratio in the case of two or more sorts being mixed and using these oxides is arbitrary. Moreover, although each oxide usually exists with the above-mentioned stoichiometric composition, it may be deflected somewhat after this.

[0012] Moreover, it may replace with the oxide of the above-mentioned metallic conduction, or the oxide of the semi-conductor conduction with comparatively high resistivity may be used with it. as the oxide of such semi-conductor conduction -- copper oxide, such as Cu₂O, and Cr₂O₃ etc. -- chrome oxide, and MnO and Mn₂O₃

etc. -- ferrous oxide, such as manganese oxide and FeO , and CoO and Co_3O_4 etc. -- barium oxide, such as cobalt oxide and BaO , and Pr_2O_3 Oxidization PURASEOJIUMU etc. -- silver oxide, such as Ag_2O , and Bi_2O_3 etc. -- the bisumuth oxide -- TiO_2 etc. -- titanium oxide and ThO_2 etc. -- a thorium dioxide and V_2O_5 etc. -- a vanadium oxide and Nb_2O_5 etc. -- niobium oxide and Ta_2O_5 etc. -- tantalum oxide and MoO_3 etc. -- molybdenum oxide and WO_3 etc. -- tungstic oxide -- LaCrO_3 the lanthanum chromium alloy oxide of **, and LaMnO_3 etc. -- lanthanum manganese alloy oxide and BaTiO_3 etc. -- nickel oxide, such as barium titanium-alloy oxide and NiO , etc. is mentioned. These oxides may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used. The mixing ratio in the case of two or more sorts being mixed and using these oxides is arbitrary. The presentation ratio of this oxide semiconductor may be somewhat deflected from the above-mentioned stoichiometric composition.

[0013] all the metallic elements in the transparence electric conduction film which the content of an additive has the desirable thing which can control crystallization of a component, without raising the resistance of the transparence electric conduction film, and to do for extent addition, and is added preferably -- receiving -- a metallic element ratio -- a total of 0.1 to 5 at% -- especially -- about 0.2-3.0at% -- adding is desirable. In order to make an additive exist in the transparence electric conduction film in the above-mentioned range, if it is a spatter, the target of a desired presentation will be used in the above-mentioned presentation range. in order to compensate this with an oxygen deficiency -- sputtering gas -- adding -- O_2 etc. -- what is necessary is to mix and just to use oxygen gas What is necessary is just to introduce the partial pressure of oxygen gas so that it may become about 0.1 - 30% to sputtering gas. In addition, what is necessary is just to adjust the optimal partial pressure suitably according to these conditions according to membrane formation conditions, such as substrate temperature, sputtering gas **, a target, distance between substrates, and injection power, since the amounts of the oxygen incorporated in the transparence electric conduction film differ even if it introduces oxygen gas on the same partial pressure conditions.

[0014] As transparence electric conduction film, what considered either tin dope indium oxide (ITO), zinc dope indium oxide (IZO), indium oxide (In_2O_3), the tin oxide (SnO_2) and a zinc oxide (ZnO) as the main presentation is desirable. These oxides may be somewhat deflected from the stoichiometric composition. At ITO, it is usually In_2O_3 . SnO_2 Although contained with stoichiometric composition, some amounts of oxygen may be deflected after this. InOX and SnOY When it carries out, the range of X of 1.6-2.4 is [1.0-2.0Y] desirable. In In_2O_3 It receives and is SnO_2 . 1 - 20wt% of a mixing ratio is desirable, and is desirable. [further 5 - 12wt% of] In In_2O_3 It receives, and 1 - 20wt% of the mixing ratio of ZnO is desirable, and is desirable. [further 5 - 12wt% of]

[0015] In case the transparence electric conduction film thru/or a positive electrode are formed using a spatter, it is desirable to make it the membrane formation conditions with which membranes are formed especially in DC spatter and the product of membrane formation gas pressure and the distance between substrate targets fills 20 - 65 Pa-cm using the mixed gas which contains Ar, Kr, Xe, or at least one or more sorts of these gas in sputtering gas.

[0016] In addition to this by the inert gas used for the usual sputtering system, and the reactant spatter, the above-mentioned reactant gas of sputtering gas is usable, but it is preferably desirable to use the mixed gas which contains Ar, Kr, Xe, or at least one or more sorts of these gas in the main sputtering gas. These are inert gas, and since atomic weight is comparatively large, they are desirable, and Ar, Kr, and Xe simple substance are especially desirable. As the atom by which the spatter was carried out by using Ar, Kr, and Xe gas reaches even to a substrate, the above-mentioned gas and a collision are repeated, kinetic energy is decreased, and a substrate is reached. It becomes possible from this to form a positive electrode with more strong amorphous nature, and grain growth is controlled and a film front face becomes more smooth.

[0017] Moreover, when the mixed gas containing at least one or more sorts of gas of Ar, Kr, and Xe may be used and it uses such mixed gas, the sum total of the partial pressure of Ar, Kr, and Xe is used as main sputtering gas as 50% or more. Thus, a reactant spatter can also be performed, maintaining the above-mentioned effectiveness by using the mixed gas which combined the gas of the at least one sort and arbitration of Ar, Kr, and Xe.

[0018] When using Ar, Kr, or Xe for sputtering gas as main sputtering gas, preferably the product of the above-mentioned distance between substrate targets Especially 25 to 55 Pa-cm When Ar is used, respectively : 30 - 50 Pa-cm, : when Kr is used -- : when 25 - 45 Pa-cm and Xe are used especially 20 to 50 Pa-cm -- especially, 20 to 50 Pa-cm, although the range of 20 - 40 Pa-cm is desirable, and a desirable result can be obtained even if it will

use one of sputtering gas, if it is these conditions It is desirable to use especially Ar.

[0019] Although the high frequency spatter using RF power source as a spatter etc. is possible, in order to lessen the damage to the organic EL device structure, it is desirable to use DC spatter. As power of DC sputtering system, they are 0.1 - 4 W/cm², especially 0.5 - 1 W/cm² preferably. It is the range. Moreover, especially a membrane formation rate has desirable 10-50nm range for /by 5-100nm/.

[0020] Thus, as for the obtained positive electrode, sheet resistance tends to increase. For this reason, when carrying out the laminating of that thickness with the transparent electrode used as a substrate, it is desirable to consider as a 10-20nm comparatively thin thing. Usually, the sheet resistance of a positive electrode is 200nm of thickness, and is 20-50ohms / ** extent. The maximum surface roughness (R_{max}) of a positive electrode surface has especially more preferably desirable 5-30nm 50nm or less 100nm or less preferably. Moreover, 0.5-10nm is especially more preferably desirable [the average surface roughness (R_a)] 20nm or less 30nm or less preferably. When the front face of a positive electrode is made smooth, generating of a dark spot etc. can be controlled more and it is desirable.

[0021] Moreover, the organic EL device of this invention may form a positive electrode on the transparence electric conduction film used as a substrate. Thus, by considering as the two-layer structure of the substrate transparence electric conduction film and a positive electrode, electrode resistance can be stopped low and it is desirable. As thickness of the substrate transparence electric conduction film, about 100-200nm is usually desirable. Although especially the upper limit is not regulated, when thinking the permeability of light as important, it is desirable to make permeability into 80% or more, and the thickness in that case has 100nm or less desirable [the thickness of a positive electrode in case membranes are formed on the substrate transparence electric conduction film has more preferably desirable 20nm or more 10nm or more preferably and].

[0022] Moreover, when forming a positive electrode on the substrate transparence electric conduction film, it is desirable beforehand plasma treatment and to more specifically carry out a substrate transparence electric conduction film front face for a reverse spatter etc. By carrying out plasma treatment of the substrate transparence electric conduction film front face, flattening of the substrate transparence electric conduction film front face is carried out, and flattening also of the positive electrode formed after that is carried out. The desirable above-mentioned sputtering gas is used as conditions for a reverse spatter, and they are 0.5-1.0Pa of gas pressure, injection power 0.5 - 3 W/cm². It is desirable to carry out about 1 to 10 minutes with extent.

[0023] In addition, in a big device like a display, resistance of positive electrodes, such as ITO, is strong, and since a voltage drop breaks out, metal wiring of aluminum etc. may be carried out.

[0024] The organic electroluminescence light emitting device manufactured by this invention is pinched on a substrate by positive electrodes and these electrodes that have a cathode at a it top, has at least one-layer charge transportation layer and a luminous layer, respectively, and has a protection electrode as the maximum upper layer further. In addition, a charge transportation layer is omissible. And a cathode consists of the small metal, compound, or alloys of the work function preferably formed by the spatter, such as vacuum evaporation and a spatter, and a positive electrode consists of the above-mentioned configuration.

[0025] As a component of the cathode formed, the matter of a low work function which performs electron injection effectively is desirable. For example, K, Li, Na, Mg, La, Ce, calcium, Sr, Ba, aluminum, Metallic element simple substances, such as Ag, In, Sn, Zn, Zr, Cs, Er, Eu, Ga, Hf, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Y, and Yb, Or it is good to use the compound of BaO, BaS, CaO, HfC, LaB₆, MgO, MoC, NbC, PbS, SrO, TaC, ThC, ThO₂, ThS, TiC, TiN, UC, UN, UO₂, W₂C, Y₂O₃, ZrC and ZrN, and ZrO₂ grade. Or in order to raise stability, it is desirable to use the alloy system containing a metallic element of two components and three components. As an alloy system, aluminum system alloys, In-Mg (Mg:50 - 80at%), etc., such as aluminum-calcium (calcium:5 - 20at%), aluminum-In (In:1 - 10at%), aluminum-Li (less than [Li:0.1-20at%]), and aluminum-R [R expresses the rare earth elements containing Y and Sc], are desirable, for example. Also in these, aluminum system alloys, such as aluminum simple substance, and aluminum-Li (Li:0.4 - 6.5(however, 6.5 is not included) at%) or (Li:6.5 - 14at%) aluminum-R (R: 0.1-25, especially 0.5 - 20at%), are hard to generate and have especially desirable compressive stress. Therefore, as a spatter target, such [usually] a cathode configuration metal and an alloy are used. These work functions are 4.5eV or less, and a metal 4.0eV or less and its alloy are [especially a work function] desirable.

[0026] Since the shade electrode layer formed by using a spatter for membrane formation of a cathode has kinetic energy with comparatively high atom and atomic group by which a spatter is carried out as compared with the case of vacuum evaporation, the surface migration effectiveness works and its adhesion in an organic

layer interface improves. Moreover, since a surface oxide layer can be removed in a vacuum or the moisture and oxygen which stuck to the organic layer interface by the reverse spatter can be removed by performing a pre spatter, a clean electrode-organic layer interface and a clean electrode can be formed, consequently the highly defined and stabilized organic EL device is made. As a target, the alloy of said presentation range and the target which a metal independent is sufficient as and contains an addition component in addition to these may be used. Furthermore, even if it uses as a target the mixture of an ingredient which vapor pressure is large and is different, there is little gap of a presentation with the film and target to generate, and it does not have a limit of the material of construction by vapor pressure etc. like vacuum deposition, either. Moreover, it is not necessary to carry out long duration supply of the ingredient as compared with vacuum deposition, excels in the homogeneity of thickness or membraneous quality, and is advantageous in respect of productivity.

[0027] Since the cathode formed of the spatter is the precise film, as compared with the **** vacuum evaporation film, there is very little penetration of the moisture to the inside of the film, chemical stability is high, and a long lasting organic EL device is obtained. The pressure of the sputtering gas at the time of a spatter has the preferably desirable range of 0.1-5Pa. Moreover, it is desirable to make it the membrane formation conditions with which the product of membrane formation gas pressure and the distance between substrate targets fills 20 - 65 Pa-cm like the above.

[0028] In addition to this by the inert gas used for the usual sputtering system, and the reactant spatter, the reactant gas of sputtering gas of N₂, H₂, O₂, C₂H₄, and NH₃ grade is usable.

[0029] Although the RF spatter using RF power source as a spatter etc. is possible, control of a membrane formation rate is easy, and in order to lessen the damage to the organic EL device structure, it is desirable to use DC spatter. As power of DC sputtering system, it is the range of 0.1 - 10 W/cm², especially 0.5 - 7 W/cm² preferably. Moreover, a membrane formation rate is 5 - 100 nm/min, especially 10 - 50 nm/min. The range is desirable.

[0030] What is necessary is just to set preferably 50nm or more of thickness of a cathode thin film to 100nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [which can perform electron injection enough] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 50-500nm.

[0031] The organic EL device of this invention may prepare a protection electrode in a cathode top, i.e., an organic layer and the opposite side. By preparing a protection electrode, a cathode is protected from the open air, moisture, etc., degradation of a configuration thin film is prevented, electron injection effectiveness is stabilized, and a component life improves by leaps and bounds. Moreover, this protection electrode is very low resistance, and when resistance of a cathode is high, it also has a function as a wiring electrode. When this protection electrode contains any one sort of aluminum, aluminum and transition metals (however, Ti is removed), Ti, or the titanium nitride (TiN), or two sorts or more and these are used independently, it is desirable respectively in a protection electrode aluminum:90 - 100at% and Ti:90 - 100at% and that TiN:90-100 mol% extent content is carried out at least. Moreover, although the mixing ratio when using two or more sorts is arbitrary, as for the content of Ti, in mixing of aluminum and Ti, less than [10at%] is desirable. Moreover, the laminating of the layer which contains these independently may be carried out. When especially aluminum, aluminum, and transition metals are used as the below-mentioned wiring electrode, good effectiveness is acquired, corrosion resistance of TiN is high and its effectiveness as closure film is large. TiN may be deflected from the stoichiometric composition about 10%. furthermore, the alloy of aluminum and transition metals -- transition metals, especially Mg, Sc, Nb, Zr, Hf, Nd, Ta, Cu, Si, Cr, Mo, Mn, nickel, Pd, Pt, W, etc. -- desirable -- these grand totals -- less than [10at%] -- especially -- less than [5at%] -- especially -- less than [2at%] -- you may contain. The thin film resistor at the time of making it function as wiring material is lowered, so that there are few contents of transition metals.

[0032] In order that the thickness of a protection electrode may secure electron injection effectiveness and may prevent penetration of moisture, oxygen, or an organic solvent, the range of 100-1000nm is [that what is necessary is just to consider as the thickness more than fixed] especially preferably desirable [thickness] 100 morenm or more 50nm or more. When a protection electrode layer is too thin, the effectiveness of this invention is not acquired, and the step coverage nature of a protection electrode layer becomes low, and connection with a terminal electrode becomes less enough. On the other hand, if a protection electrode layer is too thick, since the stress of a protection electrode layer will become large, the growth rate of a dark spot will become high. In addition, the thickness in the case of making it function as a wiring electrode is usually 100-500nm, when

membrane resistance is high and compensates this, since the thickness of a cathode is thin. When functioning as extent and other wiring electrodes, it is about 100-300nm.

[0033] What is necessary is just to usually set it to about 100-1000nm as thickness of the whole which combined the cathode and the protection electrode, although there is especially no limit.

[0034] The example of a configuration of the organic electroluminescence light emitting device manufactured by this invention is shown in drawing 1. The EL element shown in drawing 1 has the positive electrode 22, hole impregnation / transportation layer 23, luminescence and the electron injection transportation layer 24, a cathode 25, and the protection electrode 26 one by one on a substrate 21.

[0035] The organic EL device of this invention can be considered not only as the example of illustration but as various configurations, for example, can prepare a luminous layer independently, and can also make it the structure where the electron injection transportation layer was made to intervene between this luminous layer and cathode. Moreover, hole impregnation / transportation layer and a luminous layer may be mixed if needed.

[0036] Although a positive electrode and a cathode can be formed as mentioned above and organic layers, such as a luminous layer, can be formed with vacuum deposition etc., each of these film can carry out patterning by approaches, such as etching, after mask vacuum evaporation or film formation if needed, and can obtain a desired luminescence pattern by this. Furthermore, a substrate is a thin film transistor (TFT) and it can also consider as a display and a drive pattern as it is by forming each film according to the pattern.

[0037] after electrode membrane formation -- said protection electrode -- in addition, SiOX etc. -- the protective coat using organic materials, such as a carbon fluoride polymer containing an inorganic material, Teflon, and chlorine, etc. may be formed. A protective coat may be transparent, or may be opaque, and thickness of a protective coat is set to about 50-1200nm. What is necessary is just to form a protective coat with a general spatter, vacuum deposition, etc. besides the above mentioned reactant spatter.

[0038] Furthermore, in order to prevent oxidation of the organic layer of a component, or an electrode, it is desirable to form a closure layer on a component. A closure layer pastes up and seals closure plates, such as a glass plate, using adhesive resin layers, such as commercial photoresist adhesives of low hygroscopicity, epoxy system adhesives, silicone system adhesives, and a bridge formation ethylene-vinylacetate copolymer adhesives sheet, in order to prevent invasion of moisture. A metal plate, a plastic sheet, etc. can also be used besides a glass plate.

[0039] In a configuration of taking out the light which emitted light from the substrate side as a substrate ingredient, the transparence thru/or translucent ingredient of glass, a quartz, resin, etc., etc. is used. Moreover, the luminescent color may be controlled using the color conversion film which contains the color filter film and the fluorescence matter in a substrate, or the dielectric reflective film.

[0040] What is necessary is to adjust the property of a color filter according to the light in which organic electroluminescence emits light, and just to optimize ejection effectiveness and color purity, although what is necessary is just to use for the color filter film the color filter used with the liquid crystal display etc.

[0041] Moreover, if the color filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which an EL element ingredient and a fluorescence conversion layer carry out light absorption is used, the lightfastness and display contrast of a component will also improve.

[0042] Moreover, it is good as for instead of a color filter using an optical thin film like dielectric multilayers.

[0043] Although the color conversion film containing the fluorescence matter is absorbing the light of EL luminescence and making light emit from the fluorescent substance in the color conversion film and performs color conversion of the luminescent color, it is formed from three, a binder, a fluorescence ingredient, and a light absorption ingredient, as a presentation.

[0044] As for a fluorescence ingredient, it is [that what is necessary is just to use what has a high fluorescence quantum yield] fundamentally desirable for absorption to be strong in EL luminescence wavelength region. What is necessary is in fact, for laser coloring matter etc. to be suitable and just to use a rhodamine system compound, a perylene system compound, a cyanine system compound, a phthalocyanine system compound (for subphthalocyanine etc. to be included), a naphthalene imide system compound, a condensed-ring hydrocarbon system compound, a condensation compound ring system compound, a styryl system compound, a coumarin system compound, etc.

[0045] As for a binder, what can do detailed pattern NINGU in photolithography, printing, etc. is [that what is necessary is just to choose an ingredient which does not quench fluorescence fundamentally] desirable. Moreover, an ingredient which does not receive a damage at the time of membrane formation of ITO is

desirable.

[0046] When the light absorption of a fluorescence ingredient is insufficient, it uses, but when there is no need, it is not necessary to use a light absorption ingredient. Moreover, a light absorption ingredient should just choose an ingredient which does not quench the fluorescence of a fluorescence ingredient.

[0047] Next, the organic layer prepared in the EL element of this invention is described.

[0048] A luminous layer has an electron hole (hole) and electronic impregnation functions, those transportation functions, and the function to make the recombination of an electron hole and an electron generate an exciton. It is desirable to use a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically.

[0049] A charge transportation layer has the function which bars the function which makes easy impregnation of the electron hole from a positive electrode, the function to convey an electron hole, and an electron, and is also called a hole-injection transportation layer.

[0050] In addition, when the electron injection transportation function of the compound used for a luminous layer if needed is not so high, the electron injection transportation layer which has the function which bars the function which makes impregnation of the electron from a cathode easy, the function to convey an electron, and an electron hole may be prepared between a luminous layer and a cathode as mentioned above.

[0051] A hole-injection transportation layer and an electron injection transportation layer increase - Make the electron hole and electron which are poured in to a luminous layer shut up, make a recombination field optimize, and improve luminous efficiency.

[0052] In addition, a hole-injection transportation layer and an electron injection transportation layer may be separately prepared in a layer with an impregnation function, and a layer with a transportation function in each.

[0053] Especially although the thickness of a luminous layer, the thickness of a hole-injection transportation layer, and especially the thickness of an electron injection transportation layer are not limited but it changes also with formation approaches, it is usually desirable to be referred to as 10-200nm about 5-1000nm.

[0054] What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole-injection transportation layer and the thickness of an electron injection transportation layer are based also on a setup of recombination / luminescence field. When dividing the impregnation layer and transportation layer of an electron or an electron hole, as for 1nm or more and a transportation layer, it is [an impregnation layer] desirable to be referred to as 20nm or more. The upper limit of the thickness of the impregnation layer at this time and a transportation layer is usually about 1000nm in an impregnation layer in about 100nm and a transportation layer. It is also the same as when preparing two layers of impregnation transportation layers about such thickness.

[0055] Moreover, taking into consideration the carrier mobility and the carrier consistency (decided by ionization potential and the electron affinity) of the luminous layer and electron injection transportation layer to combine, or a hole-injection transportation layer, by controlling thickness, it is possible to design a recombination field and a luminescence field freely, and design of the luminescent color, control of the luminescence brightness and emission spectrum by the cross protection of two electrodes, and control of the spatial distribution of luminescence are enabled.

[0056] The luminous layer of the EL element of this invention is made to contain the fluorescence matter which is the compound which has a luminescence function. As this fluorescence matter, metal complex coloring matter, such as tris (8-quinolinolato) aluminum [Alq3] which is indicated by JP,63-264692,A etc., is mentioned, for example. In addition, in addition to this, Quinacridone, a coumarin, rubrene, styryl system coloring matter, other tetra-phenyl butadienes, an anthracene, BERIREN, coronene, a 12-free-wheel-plates lobelia non derivative, etc. can also be used alone. A luminous layer may serve as an electron injection transportation layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to vapor-deposit these fluorescence matter.

[0057] Moreover, organometallic complexes, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, an OKISA diazole derivative, a BERIREN derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoline derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used for the electron injection transportation layer prepared if needed. As mentioned above, an electron injection transportation layer may have a luminous layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to depend formation of an electron injection transportation layer as well as a luminous layer on vacuum evaporation etc.

[0058] In addition, when dividing and carrying out the laminating of the electron injection transportation layer

to an electron injection layer and an electronic transportation layer, desirable combination can be chosen and used out of the compound for electron injection transportation layers. At this time, it is desirable to carry out a laminating to the order of the layer of a compound with the large value of an electron affinity from a cathode side. It is also the same as when preparing an electron injection transportation layer more than two-layer about such order of a laminating.

[0059] Moreover, the various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and EP0650955A1 grade can be used for a hole-injection transportation layer. For example, they are a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISAJI asylum derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. Two or more sorts may be used together, when using together, these compounds are used as another layer, and they carry out a laminating or they should just mix them.

[0060] When dividing and carrying out the laminating of the hole-injection transportation layer to a hole-injection layer and an electron hole transportation layer, desirable combination can be chosen and used out of the compound for hole-injection transportation layers. At this time, it is desirable to carry out a laminating to the order of the layer of the small compound of ionization potential from positive electrode sides (ITO etc.). Moreover, it is desirable to use a filmy good compound for a positive electrode surface. About such order of a laminating, it is also the same as when preparing a hole-injection transportation layer more than two-layer. By making it such order of a laminating, driver voltage can fall and generating of current leak, and generating and growth of a dark spot can be prevented. Moreover, when component-izing, since vacuum evaporatio~~no~~ is used, the about 1-10nm thin film can also prevent decline in the effectiveness by color tone change and resorption of the luminescent color, even if ionization potential is small in a hole-injection layer and it uses a compound which has absorption in a visible region, since it can consider as homogeneity and a pinhole free-lancer.

[0061] A hole-injection transportation layer should just vapor-deposit the above-mentioned compound like a luminous layer etc.

[0062] It is desirable to use a vacuum deposition method for formation of a hole-injection transportation layer, a luminous layer, and an electron injection transportation layer, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, a homogeneous thin film 0.1 micrometers or less is obtained for an amorphous condition or the diameter of crystal grain. If the diameter of crystal grain is over 0.1 micrometers, it will become uneven luminescence, driver voltage of a component must be made high, and the injection efficiency of a charge will also fall remarkably.

[0063] Although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, it considers as the degree of vacuum of 10⁻⁴ or less Pa, and, as for an evaporation rate, it is desirable to consider as 0.01 - 1 nm/sec extent. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If membranes are continuously formed in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of a component can be made low or growth and generating of a dark spot can be suppressed.

[0064] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual.

[0065] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current drive mold, it can also usually be considered as an alternating current drive or a pulse drive. Applied voltage is usually made into about 2-20V.

[0066]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown with the example of a comparison, and this invention is further explained to a detail.

[0067] <Example 1> The glass substrate was fully washed and dried with neutral detergent, and it set to the substrate electrode holder of the sputtering system for membrane formation. The inside of a tub is decompressed to 1x10⁻⁴ or less Pa, and it is ITO-MoO₂ by DC spatter. It considered as the target and the positive electrode was formed in thickness of 100nm. The used target is ITO (Sn:10wt%) and MoO₂. What was mixed so that it might become 2 at% by the metallic element ratio was used. Ar is used for the sputtering gas at this time, and it is O₂ as addition gas to this. It mixed so that it might become 2% of partial pressures. the

pressure at the time of a sputter -- the distance (T_s) between 0.15Pa and a target-substrate -- 9.0cm and injection power -- 1.2 W/cm² it was .

[0068] When the sheet resistance of the obtained positive electrode was measured, it was 60ohm/**, and this value is comparable as that of the ITO thin film which does not mix an additive, and there was no increment in the sheet resistance by mixing of an additive. the place which carried out the quantum of the content of Mo element in a positive electrode thin film with X-ray fluorescence equipment -- all the metallic elements of ITO - - comparing -- Mo element -- 1.95 at% -- existing in the film was checked.

[0069] Furthermore, when the surface roughness of a positive electrode thin film was measured using AFM, it was maximum surface roughness (R_{max}) =30nm and average surface roughness (R_a) =10nm, and the surface projection by abnormality grain growth was not accepted, but it was checked that a front face is very smooth.

[0070] Thus, the organic EL device was produced in the following procedures using the substrate with which the obtained positive electrode was formed.

[0071] Patterning was carried out so that the substrate with which the positive electrode was formed might be taken out in atmospheric air and an electrode could be separated and taken out. Then, it cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and subsequently it pulled up out of boiling ethanol, and dried. It is this transparent electrode front face UV/O₃ After washing, it fixed with the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and the inside of a tub was decompressed to 1×10^{-4} or less Pa.

[0072] Subsequently, with the reduced pressure condition maintained, N, the N'-diphenyl-m-tolyl -4, the 4'-diamine -1, and a 1'-biphenyl (TPD) were vapor-deposited in thickness of 55nm by evaporation rate 0.2 nm/sec, and it considered as the hole-injection transportation layer.

[0073] Furthermore, it is Alq₃, with reduced pressure maintained. : Tris (8-quinolinolato) aluminum was vapor-deposited in thickness of 50nm by evaporation rate 0.2 nm/sec, and it considered as electron injection transportation and a luminous layer.

[0074] Subsequently, it moved from the vacuum evaporation system to the sputtering system, and the cathode was formed in thickness of 200nm by using an aluminum-Sm alloy (Sm:10at%) as a target in DC sputter. It could be distance (T_s)9.0cm between 3.5Pa of gas pressure, and a target and a substrate at the sputtering gas at this time using Ar. moreover, injection power -- 1.2 W/cm² it was .

[0075] It is SiO₂ to the last. The sputter was carried out to the thickness of 200nm, and the organic electroluminescence light emitting device was obtained as a protective layer. This organic electroluminescence light emitting device makes every two parallel stripe-like cathodes and eight parallel stripe-like positive electrodes intersect perpendicularly mutually, respectively, arranges the component simple substance (pixel) of each other in every direction 2x2mm at intervals of 2mm, and uses it as the 16-pixel component of 8x2.

[0076] It is N₂ to this organic thin film light emitting device. Direct current voltage is impressed in an ambient atmosphere, and it is 2 10mA/cm. The continuation drive was carried out with fixed current density. In early stages, it is 9V, and 350 cds/m². Green (luminescence maximum wave length λ_{max} =520nm) luminescence has been checked. The half line of brightness was 800 hours and the rise of driver voltage in the meantime was 2V.

[0077] About the obtained organic EL device, it investigated about the maximum surface roughness (R_{max}) of the initial average luminescence brightness of 160 pixels (ten elements), the inter-electrode current leak number, and a positive electrode and average surface roughness (R_a), a luminescence half-life, and the generating existence (from luminescence initiation to after 200-hour progress) of a dark spot, and the result was shown in Table 1. The following criteria estimated the existence of generating of a dark spot.

O ** -less :dark spot all O : it can check to two or less 10mm angular domains of a luminescence side.

x: It can check to three or more 10mm angular domains of a luminescence side.

A result is shown in Table 1.

[0078] <Example 2> MoO₂ which is an additive in positive electrode formation of an example 1 Mo metallic element ratio was made into 5at%, and also the positive electrode thin film was formed like the example 1. When the sheet resistance of the obtained positive electrode thin film was measured, the increment in sheet resistance was not checked like the example 1. furthermore, the place which measured Mo element content like the example 1 -- all the metallic elements of ITO -- comparing -- Mo element -- 4.5at(s)% -- containing was checked.

[0079] The organic EL device was produced and evaluated like the example 1 using the substrate with which the laminating of the obtained positive electrode thin film was carried out. A result is shown in Table 1.

[0080] <Example 3> MoO₂ which is an additive in positive electrode formation of an example 1. It replaces with and is RuO₂. It is considered as 2at(s)% by the metallic element ratio, and also the positive electrode thin film was formed like the example 1. When the sheet resistance of the obtained positive electrode thin film was measured, the increment in sheet resistance was not checked like the example 1. Furthermore, the place which measured Ru element content like the example 1 -- all the metallic elements of ITO -- receiving -- Ru element -- 1.90at(s)% -- containing was checked.

[0081] The organic EL device was produced and evaluated like the example 1 using the substrate with which the laminating of the obtained positive electrode thin film was carried out. A result is shown in Table 1.

[0082] <Example 4> In positive electrode formation of an example 1, 100nm of ITO transparency electric conduction film was formed using the ITO target which does not mix an additive. Subsequently, the reverse sputter of the front face of the obtained ITO thin film during 1 minute was carried out, and the surface layer was removed. The conditions at this time -- RF sputter -- using -- 0.3Pa of Ar gas pressure, and injection power 3.0 W/cm² it was.

[0083] Subsequently, it is ITO-MoO₂ on an ITO thin film like an example 1. 30nm of positive electrodes was formed. When the sheet resistance of the obtained positive electrode thin film was measured, the increment in sheet resistance was not checked like the example 1.

[0084] The organic EL device was produced and evaluated like the example 1 using the substrate with which the laminating of the obtained positive electrode thin film was carried out. A result is shown in Table 1.

[0085] By carrying out the reverse sputter of the ITO thin film front face beforehand before membrane formation of a positive electrode shows that comparatively big particle and projection which exist in a front face irregularly can be removed, and generating of inter-electrode current leak can be controlled so that clearly from Table 1.

[0086] <Example 5> In positive electrode formation of an example 4, sputtering gas ** was changed to 3.5Pa, and also it is ITO-MoO₂ on an ITO thin film like an example 4. 10nm of positive electrodes was formed. When the sheet resistance of the obtained positive electrode thin film was measured, the steep increment in sheet resistance was not checked like the example 1.

[0087] The organic EL device was produced and evaluated like the example 1 using the substrate with which the laminating of the obtained positive electrode thin film was carried out. A result is shown in Table 1.

[0088] <Example 6> It sets to positive electrode formation of an example 1, and is ITO-MoO₂. It replaces with a target. CrO₂, Fe₃O₄, IrO₂, MnO₂, and MoO₂, NbO, NbO₂, OsO₂ and PtO₂, ReO₂ (beta), and ReO₃, RhO₂, RuO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, and Ti₅O₉, WO₂ and W₁₈O₄₉, V₂O₃ and V -- 4O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, and V -- 7O₁₃, V₈O₁₅, VO₂, and V₆O₁₃ an additive -- a metal ratio -- respectively -- 2.0at(s)% -- the added target was used and also the positive electrode thin film was formed like the example 1, respectively.

[0089] When the organic EL device was produced and evaluated like the example 1 using the substrate with which the laminating of each obtained positive electrode thin film was carried out, although the driver voltages at the time of luminescence etc. differed slightly, the almost same result as an example 1 was able to be obtained by the difference in an additive.

[0090] <Example 7> It sets to positive electrode formation of an example 1, and is ITO-MoO₂. It replaces with a target. Cu₂O, Cr₂O₃, MnO, Mn₂O₃, FeO, CoO and Co₃O₄, BaO, and Pr₂O₃, Ag₂O and Bi₂O₃. It is made to be the same as that of an example 1. the additive of TiO₂, ThO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MoO₃, WO₃, LaCrO₃, LaMnO₃, BaTiO₃, and NiO -- a metal ratio -- respectively -- 1.5at(s)% -- the added target having been used and also the positive electrode thin film was formed, respectively.

[0091] Although it was in the inclination for the driver voltage at the time of luminescence by the increment in sheet resistance to go up when the organic EL device was produced and evaluated like the example 1 using the substrate with which the laminating of each obtained positive electrode thin film was carried out, the almost same result as an example 1 was able to be obtained.

[0092] <Example 8> In positive electrode formation of an example 1, it changes to an ITO target, and they are IZO, In₂O₃, and SnO₂. And the ZnO:aluminum target (aluminum:2wt%) was used, respectively, and also the positive electrode thin film was formed like the example 1, respectively.

[0093] When the organic EL device was produced and evaluated like the example 1 using the substrate with which the laminating of each obtained positive electrode thin film was carried out, although the driver voltages at the time of luminescence etc. differed slightly, the almost same result as an example 1 was able to be obtained by the difference in the sheet resistance by the positive electrode material.

[0094] <Example 9> In positive electrode formation of an example 5, conditions were changed so that the product between gas pressure-substrates might be set to 20-65Pa, and also the positive electrode thin film was formed like the example 5, respectively. As conditions at this time, it carried out in four points, 2.5Pa, 9cm, 6.0Pa, 9cm, 8.0Pa, 5cm, 8.0Pa, and 7cm.

[0095] When the organic EL device was produced and evaluated like the example 5 using the substrate with which the laminating of each obtained positive electrode thin film was carried out, it was the almost same result as an example 5.

[0096] <Example 1 of a comparison> In positive electrode formation of an example 1, using the ITO target which does not mix an additive, 100nm of ITO transparence electric conduction film was formed, and it considered as the positive electrode. When the front face of the obtained positive electrode thin film was evaluated using AMF, the particle-like foreign matter was accepted partially and it was checked that much projections exist in a front face. More than maximum surface roughness (R_{max}) = 100nm at this time, average surface roughness (R_a) = it was about 30nm.

[0097] The organic EL device was produced like the example 1 using the substrate with which the laminating of this positive electrode thin film was carried out. The continuation drive of the obtained organic EL device was carried out like the example. In early stages, it is 9V, and 350 cds/m². Green (luminescence maximum wave length λ_{max} = 520nm) luminescence has been checked. The half line of brightness was 800 hours, and the rise of driver voltage in the meantime was 2V, and was the same as that of the luminescence property of an example 1.

[0098] About this organic EL device, it evaluated like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0099] Although luminescence brightness and driver voltage were the same as that of an example 1, there was quite much inter-electrode leak generating number, and it was [generating of a dark spot] remarkable, so that clearly from Table 1. The grain growth in a positive electrode surface arises, and a projection occurs on a front face, or this is that flat [surface] is spoiled and is considered because the luminescence property is affected.

[0100] <Example 2 of a comparison> In positive electrode formation of an example 1, Mo metallic element ratio was made into 20at(s)%, and also 100nm of positive electrodes was formed like the example 1. When the light transmittance in the light field of the obtained positive electrode was measured, 55% and permeability were getting worse extremely. the place which carried out the quantum of the content of Mo element in a positive electrode thin film like the example 1 -- all the metallic elements of ITO -- comparing -- Mo element -- 19at(s)% -- existing in the film was checked. thus, the inside of transparence electric conduction film, such as ITO, -- MoO₂ etc. -- permeability will be decreased if an oxide is contained so much. Although a positive electrode may be used as a transparent electrode in case an organic EL device is applied to a display etc., in such a case, generally, it is supposed that the permeability of the light of a positive electrode is required 80% or more. Thus, in order to make the permeability of light into less than 80%, it is necessary to consider as the oxide addition of the range of this invention.

[0101]

[Table 1]

表 1						
サンプル	平均発光 輝度 (cd/m ²)	輝度半減 時間 (h)	ダーク スポット	電流 リーク 個数	R_{max} (nm)	R_a (nm)
実施例 1	3 5 0	8 0 0	◎	1/160	3 0	1 0
実施例 2	3 4 0	6 0 0	◎	2/160	8 0	2 0
実施例 3	3 4 5	7 0 0	◎	1/160	6 0	1 5
実施例 4	3 5 0	1 0 0 0	◎	0/160	2 5	1 0
実施例 5	3 5 0	1 2 0 0	◎	0/160	2 0	8
比較例 1	3 5 0	8 0 0	×	160/160	> 1 0 0	3 0

[0102]

[Effect of the Invention] It is good, and the adhesion in an organic layer interface and electron injection effectiveness can raise a luminescence property, the damage to an organic layer also has them, they control generating of a dark spot, and can realize the organic EL device which has a cathode with little performance degradation. [little]

[0103]

[Translation done.]